

A1060 纯 Al 的海洋大气环境腐蚀寿命  
预测模型研究刘海霞<sup>1</sup> 程学群<sup>1,2</sup> 李晓刚<sup>1,2,3</sup> 肖葵<sup>1,2</sup> 董超芳<sup>1,2</sup>

1. 北京科技大学腐蚀与防护中心 北京 100083;
2. 北京科技大学 腐蚀与防护教育部重点实验室 北京 100083;
3. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所 宁波 315201

**摘要:**采用周浸实验模拟了 A1060 纯 Al 在我国万宁、西沙两种海洋大气环境下的腐蚀行为,用扫描电镜 (SEM)、能谱分析 (EDS)、X 射线衍射 (XRD) 和失重法等方法研究了 A1060 纯 Al 在室内模拟大气环境和户外实际大气环境中的腐蚀形貌、腐蚀产物和腐蚀动力学之间的相关性。结果表明,周浸实验后 A1060 的腐蚀形貌、腐蚀产物组成、腐蚀动力学规律与实际热带海洋大气环境暴露实验结果的相关性较好。结合灰关联法建立了 A1060 在两种海洋大气环境下的腐蚀寿命预测模型。

**关键词:**A1060 海洋大气 腐蚀 寿命预测

中图分类号: TG174.3 文献标识码: A 文章编号: 1005-4537(2016)04-0349-08

Prediction Model for Corrosion of Aluminum 1060 in  
Marine Atmospheric EnvironmentsLIU Haixia<sup>1</sup>, CHENG Xuequn<sup>1,2</sup>, LI Xiaogang<sup>1,2,3</sup>, XIAO Kui<sup>1,2</sup>, DONG Chaofang<sup>1,2</sup>

1. Corrosion and Protection Center, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;
2. Key Laboratory for Corrosion and Protection (MOE), University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;
3. Ningbo Institute of Material Technology & Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China

**Abstract:** The corrosion behavior of pure aluminum A1060 in tropic marine environment was simulated by cyclic immersion test, while the correlation of the corresponding results of indoor cyclic immersion test and outdoor marine atmospheric corrosion test of A1060 was comparatively studied in terms of its corrosion morphology, corrosion products and corrosion kinetics by means of weight loss measurement scanning, electron microscope (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS) and X-ray diffraction (XRD). The results showed that the corrosion morphologies and phase constituents compositions of corrosion products after cyclic immersion test agreed fairly well with those after the real atmospheric test. Thereafter, a prediction model for the C corrosion prediction model of aluminum 1060 in two kinds of marine atmospheric environments, which aims to simulate the atmospheric environments at Wanning and Xisha areas in the South China Sea, was estab-

定稿日期: 2015-09-04

基金项目: 国家重点基础研究发展计划项目 (2014CB643300) 和国家材料环境腐蚀平台项目资助

作者简介: 刘海霞, 女, 1989 年, 硕士生

通讯作者: 程学群, E-mail: chengxuequn@ustb.edu.cn, 研究方向为金属材料的大气腐蚀

DOI: 10.11902/1005.4537.2015.145

lished built combined with Grey correlation method, while the corresponding arithmetic expressions could be described as follows *i.e.*  $T_{WN}=146.7t^{1.29}$  and  $T_{XS}=862.3t^{0.85}$  respectively.

**Key words:** A1060, marine atmosphere, corrosion, life prediction

1 前言

Al 及铝合金以其优异的物理化学综合性能被广泛应用于建筑、交通、机械和国防等行业,而其中的 60%~70%是直接在大气环境中使用的<sup>[1]</sup>。海洋大气环境相对湿度 (RH) 和 Cl<sup>-</sup> 沉积速率都较高,共同加重了 Al 及其合金的腐蚀程度<sup>[2-4]</sup>。而正确合理的预测 Al 及其合金在不同大气环境中的腐蚀寿命,对于工程实际生产的经济性和安全性具有决定性作用。Al 及其合金户外大气暴露实验获取的腐蚀数据科学可靠,然而实验周期过长,往往难以满足工业需求。因此,急需一种可以快速、准确预测金属腐蚀寿命的加速腐蚀实验方法。

通过室内加速腐蚀实验结果预测实际服役环境的腐蚀规律,是大气腐蚀研究的热点和难点。已有研究者采用盐雾实验<sup>[5]</sup>、湿热实验<sup>[6]</sup>以及自行设计的复合实验<sup>[7]</sup>等来建立腐蚀预测模型,也取得了一定的成果。但是这些方法也存在一定的缺陷,如盐雾实验采用的加速因子单一且和部分实际环境有较大差异;而复合实验则设计了过多的腐蚀因子导致实验过程误差太大,实验重复性差。近年来,周期浸润实验因能较好表现大气环境干/湿交替的特征,且具有很好的室内外相关性而备受关注<sup>[8,9]</sup>。Lyon<sup>[10]</sup>发现采用干湿交替的加速实验方法比单纯的盐雾实验有更好的相关性,把湿度和凝露作为研究重点,通过适当控制使加速实验结果更接近自然暴露实验结果。判断某种腐蚀加速方法是否科学可靠,需要评估测试样品室内加速实验和户外挂片实验的腐蚀产物形貌、组成和结构的相似性,以及室内外腐蚀动力学规律的一致性<sup>[11,12]</sup>。Montoya 等<sup>[13]</sup>的研究结果表明,10<sup>-4</sup> mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0.2 L SO<sub>2</sub>和干湿循环实验可以分别用来模拟低污染城乡大气、工业大气和热带海洋大气中耐候钢表层腐蚀产物的形成过程,能快速预测其腐蚀情况。在满足室内外相关性良好的基础上,可建立基于加速腐蚀实验的腐蚀寿命预测模型,从而预测材料在实际大气环境中的使用寿命情况。

本文以 A1060 纯 Al 为研究对象,通过周浸加速腐蚀实验模拟万宁和西沙两种不同海洋大气环境,采用腐蚀形貌、腐蚀动力学和灰关联等方法,建立了 A1060 纯 Al 在万宁和西沙两种海洋大气环境下的腐蚀寿命预测模型。

2 实验方法

室内加速腐蚀实验所采用的材料为 A1060 纯 Al,其化学成分 (质量分数,%) 为: Fe 0.35, Si 0.25, Cu 0.05, Mn 0.03, Zn 0.05, Mg 0.03, Al 余量。线切割试样尺寸为 50 mm×25 mm×2.6 mm,用水磨砂纸逐级打磨至 1000 号,去离子水冲洗、酒精擦拭,吹干后在干燥器内备用,实验前用游标卡尺测量试样实际尺寸,用精度为 0.01 mg 的天平称重。

周浸实验参照国标 GB/T 19746-2005《金属和合金的腐蚀盐溶液周浸实验》,仪器选用北京科技大学自行设计的周期腐蚀加速实验箱。实验介质参考热带海洋环境的地理特点、气候气象条件,强调海盐离子对金属材料的腐蚀来进行选择。表 1 是我国海洋环境具有代表性的万宁和西沙大气试验站的环境因素表<sup>[14,15]</sup>。

现有研究中周浸实验模拟溶液单一,主要是以海水的替代溶液作为加速模拟溶液,不能突出不同实际海洋大气环境下 Cl<sup>-</sup> 沉积速率的差异<sup>[16-18]</sup>,通过调整周浸实验模拟溶液中 Cl<sup>-</sup> 浓度来模拟不同海洋大气环境的研究很少<sup>[19-21]</sup>。所以设置质量分数分别为 1%, 2%, 3.5%和 5%的 4 种含量的 NaCl 溶液来模拟 Cl<sup>-</sup> 沉降量的差异性,并实现加速性。以 60 min 为一个循环周期,15 min 浸渍和 45 min 干燥。周浸水浴箱温度为 (40±2) °C,箱内空气温度设定为 (40±2) °C。周浸实验的取样周期为 24, 48, 96, 192, 360 和 720 h。

腐蚀产物采用 50 mL 磷酸和 20 g Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>加蒸馏水配制成 1000 mL 溶液清洗,然后在密度为 1.42 g/mL 的浓硝酸中放置 5 min 后去除腐蚀产物。除锈后用清水冲洗,随后用无水乙醇进行浸泡,取出后立即用

表 1 大气试验站 2006~2012 年的环境因素和大气污染物参数<sup>[14,15]</sup>

Table 1 Climatic parameters and atmospheric pollutants of atmospheric test station<sup>[14,15]</sup>

Exposure site	Cl <sup>-</sup> deposition rate	SO <sub>2</sub> deposition rate	Tow (h/year)
	mg·(100 cm <sup>2</sup> ·d) <sup>-1</sup>	mg·(100 cm <sup>2</sup> ·d) <sup>-1</sup>	RH>80% / h·a <sup>-1</sup>
Wanning	0.387	0.0478	6736
Xisha	1.123	<0.001	5600

chinaXiv:202303.10438v1

热风吹干,放入干燥器中保存并称重。

采用 Quanta-250 型扫描电镜 (SEM) 观察腐蚀产物形貌,采用 SEM 自带的能量色散谱仪 (EDS) 和 MAC Science-M21 型 X 射线衍射仪 (XRD) 对腐蚀产物的成分进行分析。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 腐蚀形貌观察

图 1 是 A1060 纯 Al 在 NaCl 含量分别为 1%, 2%, 3.5% 和 5% 的模拟溶液中周浸实验 720 h 的 SEM 像。可以看出, A1060 纯 Al 在 4 种不同浓度 NaCl 模拟溶液中,随 Cl<sup>-</sup> 浓度的增加,腐蚀产物逐渐增多,腐蚀程度加重;腐蚀产物为不规则的团状或块状,在 1% NaCl 溶液中的腐蚀产物零星的分布在基体表面 (图 1a),在该腐蚀区域周围的基体表面由于内应力作用而出现龟裂,呈现块状形貌;由图 1b~d 可以看出,腐蚀产物逐渐增多,并以团状疏松堆积。

图 2 是去除腐蚀产物后 A1060 的表面形貌。可见, A1060 纯 Al 在不同模拟溶液中周浸 720 h 后均呈现点蚀特征,点蚀坑互相连接形成更大腐蚀坑,且随 Cl<sup>-</sup> 浓度的增大,腐蚀坑逐渐增大。在 5% NaCl 溶液模拟环境下的点蚀出现蜂窝状孔洞向基体内延伸 (图 2d)。

Cl<sup>-</sup> 是热带海洋环境下加速材料腐蚀的关键因素。对于纯 Al 而言, Cl<sup>-</sup> 吸附在氧化膜不完整或缺陷

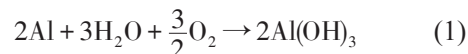
处,表面氧化膜的破坏可能是由于以下一种或多种情形造成的:(1) Cl<sup>-</sup> 穿透表面氧化膜;(2) Cl<sup>-</sup> 作用使表面氧化膜变薄;(3) Cl<sup>-</sup> 穿过氧化膜中纳米级的缺陷<sup>[22,23]</sup>。一旦表面氧化膜遭到破坏,就会发生点蚀。图 2 中周浸后的微观腐蚀形貌正是 Cl<sup>-</sup> 的侵蚀结果。

室内外腐蚀后的宏、微观形貌的相似性是评价室内加速实验有效性的判据之一。文献[24]给出了纯 Al 在万宁海域的大气暴露 6 个月的微观形貌;文献[14]给出了纯 Al 在西沙海洋大气环境下暴露 48 个月后的微观形貌。对比可知,周浸腐蚀实验后的表面形貌与实际大气暴露实验的腐蚀形貌相比非常类似,说明采用周浸腐蚀实验对万宁、西沙海洋大气环境下纯 Al 的腐蚀情况进行模拟加速实验满足腐蚀形貌相似的原则。

#### 3.2 腐蚀产物分析

图 3 是 A1060 纯 Al 在不同模拟溶液中周浸实验后期试样表面的 EDS 测试结果,可以看出,在腐蚀产物中主要是 Al, O 和 Cl 3 种元素。图 4 是 A1060 纯 Al 在 5% NaCl 模拟溶液中周浸实验 720 h 后腐蚀产物的 XRD 谱。图中显示, A1060 纯 Al 在模拟溶液中周浸 720 h 后的腐蚀产物主要有 Al(OH)<sub>3</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

Al 在大气环境中腐蚀的一般反应<sup>[25]</sup>为:



在海洋大气环境中,由于 Cl<sup>-</sup> 的沉积作用, Cl<sup>-</sup> 会

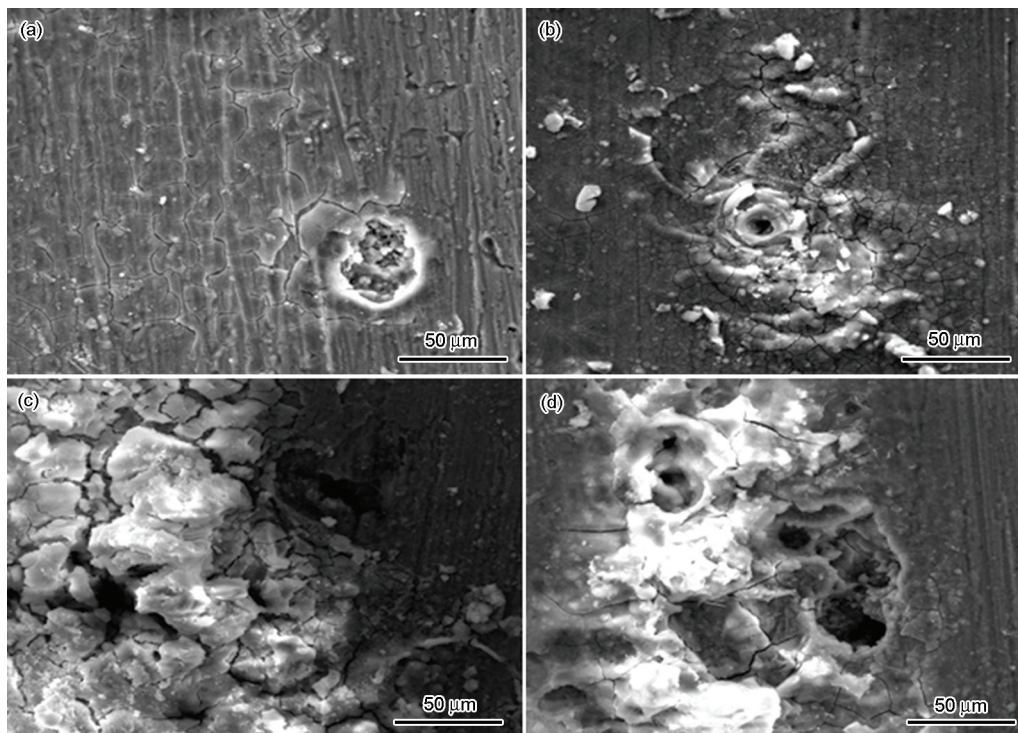


图 1 A1060 纯 Al 在不同浓度 NaCl 溶液中周浸实验 720 h 的表面腐蚀形貌

Fig.1 SEM images of corrosion products formed on pure A1060 after cyclic immersion experiments for 720 h in 1% (a), 2% (b), 3.5% (c) and 5% (d) NaCl solutions



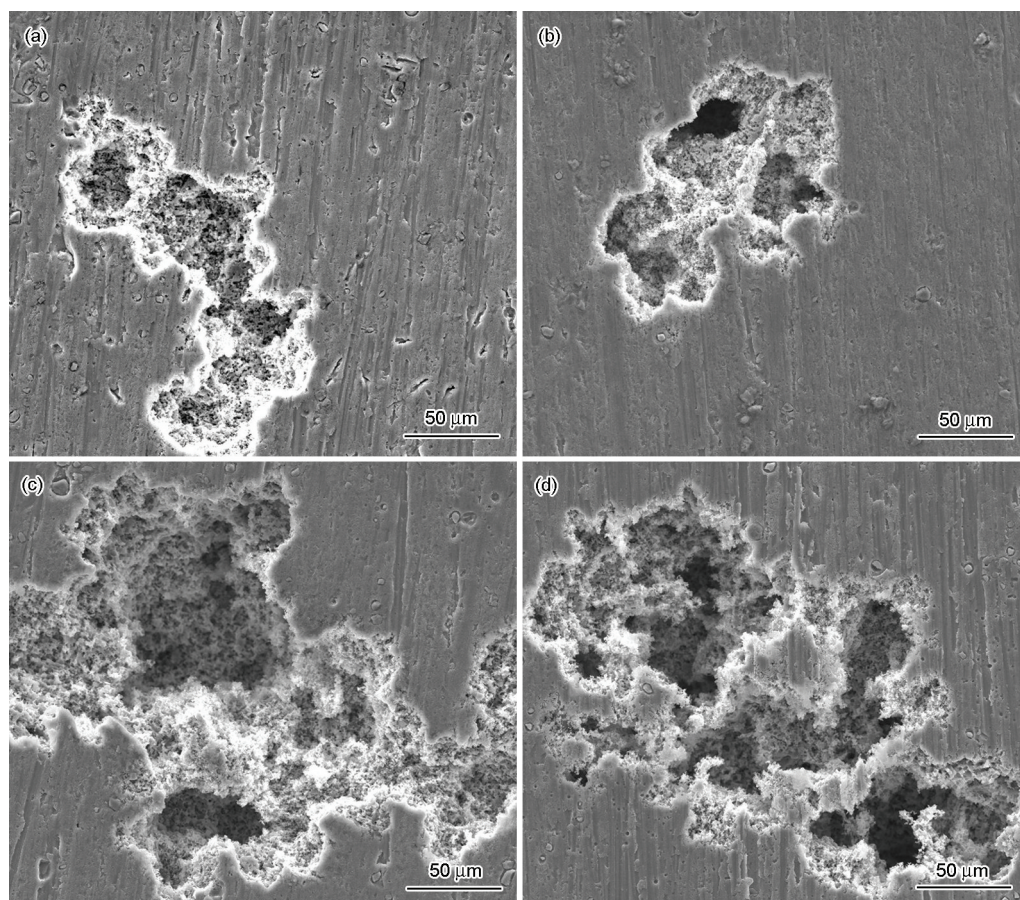


图2 A1060纯Al在不同环境下周浸实验720 h后去除腐蚀产物后的表面腐蚀形貌

Fig.2 Surface images of pure A1060 after removing of corrosion products formed during cyclic experiment for 720 h in 1% (a), 2% (b), 3.5% (c) and 5% (d) NaCl solutions

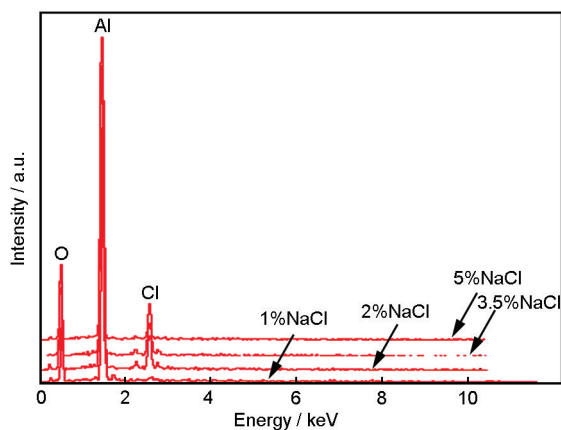


图3 A1060纯Al在不同模拟溶液中周浸实验后的表面EDS结果

Fig.3 EDS results of the surfaces of A1060 pure aluminum after cyclic immersion experiments in NaCl solutions

通过竞争吸附, 逐渐取代  $\text{Al}(\text{OH})_3$  表面上的  $\text{OH}^-$  生成  $\text{AlCl}_3$ , 过程如下:

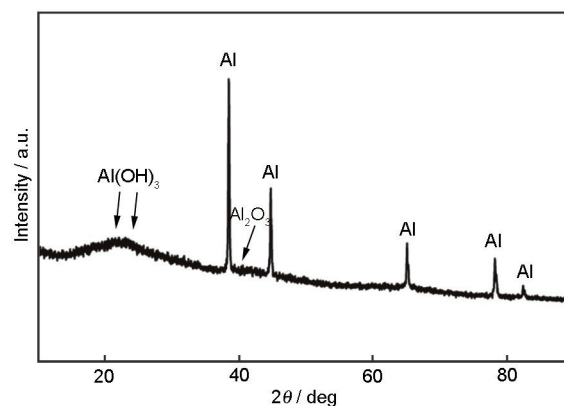


图4 A1060纯Al在5%NaCl模拟溶液中周浸实验720 h后腐蚀产物的XRD谱

Fig.4 XRD spectrum of A1060 aluminum after 720 h cyclic immersion experiment in 5%NaCl solution



Al及Al合金在海洋大气环境中大气暴露实验后的腐蚀产物主要为  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{AlOOH}$  等<sup>[26,27]</sup>。结合EDS和XRD结果综合分析, 在不同浓度NaCl模拟溶液中的周浸实验后试样的EDS分析的元素主要有Al, O和Cl 3种, 即腐蚀产物主要有  $\text{Al}(\text{OH})_3$

和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{AlOOH}$  可能因含量较低, XRD 未能检测出)。这与实际海洋大气环境暴露实验的结果是一致的,说明采用周浸实验对万宁和西沙等海洋大气环境下纯 Al 的腐蚀情况进行模拟加速实验满足腐蚀产物一致的原则。

3.3 腐蚀动力学曲线

图 5 为 A1060 纯 Al 在 NaCl 浓度为 1%, 2%, 3.5% 和 5% 的模拟溶液中周浸腐蚀失重曲线。从图中可以看出, 4 种模拟溶液中的腐蚀失重都逐渐增加, 前期腐蚀失重相差不大; 周浸实验 360 h 后, 除 5%NaCl 模拟溶液外, 随 NaCl 浓度增加, 腐蚀失重依次增加。A1060 纯 Al 在 5%NaCl 模拟溶液中的失重小于在 3.5%NaCl 模拟溶液中的, 是因为当 Cl<sup>-</sup> 浓度较低时, 随着 Cl<sup>-</sup> 浓度的增加, 溶液电导率增加, 腐蚀电流增加, 腐蚀速率增大, 腐蚀失重增大; 当 Cl<sup>-</sup> 含量超过一定浓度后, O<sub>2</sub> 的溶解度随浓度的增加而降低, 腐蚀速率减小, 腐蚀失重相应减小。

金属在大气环境中的腐蚀规律一般遵循下式:

$$W = C \cdot t^a \tag{5}$$

其中,  $W$  是腐蚀失重 ( $\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$ );  $t$  是暴露时间 (a);  $C$  和  $a$  是常数。

将周浸实验后的腐蚀失重按此幂函数规律进行拟合后的结果见表 2。拟合后的相关系数  $R$  都在 0.90 以上, 表明函数拟合性较好。这也一定程度上证实周浸腐蚀实验过程和实际大气腐蚀过程具有相似性。

3.4 室内外数据相关性分析

获取室内模拟加速腐蚀实验和户外挂片腐蚀实验的相关性是建立腐蚀寿命预测模型的必要条件<sup>[28]</sup>。一般通过灰色关联度分析方法<sup>[29]</sup>量化室内模拟加速实验与大气暴露实验的相关性。依据灰色系统

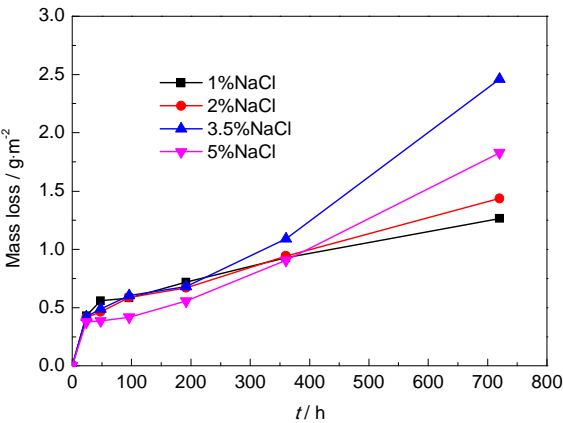


图 5 A1060 纯 Al 在不同模拟溶液中周浸腐蚀失重曲线

Fig.5 Weight loss curves of A1060 pure aluminum during cyclic immersion in 1% (a), 2% (b), 3.5% (c) and 5% (d) NaCl solutions

理论, 不同数据列  $X_1, X_2, X_3 \dots$  与参考数据列  $X_0$  之间的灰关联度  $\gamma$  可以描述两个统计量的关联程度:

$$\gamma_i: \gamma = X_i / X_{\text{average}} \tag{6}$$

$$\gamma = \sum \frac{\min \min (y_0 - y_i) + \rho \max \max (y_0 - y_i)}{(y_0 - y_i) + \rho \max \max (y_0 - y_i)} / N \tag{7}$$

其中:  $N$  为数据个数;  $\rho$  为分辨率, 一般取 0.5;  $\min \min (y_0 - y_i)$  和  $\max \max (y_0 - y_i)$  分别为两级最小差。关联度  $\gamma > 0.6$  时该序列具有较好的关联性,  $\gamma$  值越大的序列关联度越大。

结合室内外实验的当量折算关系, 分别取万宁<sup>[24]</sup>和西沙<sup>[14]</sup>大气暴露实验 0.5, 1, 2, 3 和 4 a 的腐蚀失重数据作为参比统计量  $X_{0\text{万宁}}$  和  $X_{0\text{西沙}}$ , 室内加速实验数据是不同浓度的 NaCl 模拟溶液周浸实验的腐蚀失重数据。万宁取 144, 288, 576, 864 和 1152 h 后的失重数据、西沙取 72, 144, 288, 432 和 576 h 的腐蚀失重数据作为统计量  $X_1, X_2, X_3$  和  $X_4$ , 得到原始数据表, 其中, 统计量的失重数据用周浸实验拟合后的动力学曲线得到。表 3~7 分别为灰关联的计算过程数据。

表 7 表明, 模拟万宁大气环境时, 4 种 NaCl 浓度的模拟溶液的灰关联系数大于 0.60; 模拟西沙大气环境时, 有 3 种浓度的 NaCl 模拟溶液的灰关联系数大于 0.6。这说明采用周浸实验对万宁和西沙等海洋大气环境下纯 Al 的腐蚀情况进行模拟加速实验满足腐蚀动力学过程一致的原则。

建立一个具有实用性的腐蚀加速模型, 需要在具有良好模拟性的同时, 也要有一定的加速性。本

表 2 腐蚀动力学曲线拟合值

Table 2 Fitting data of corrosion kinetic curves

NaCl concentration	$A$	$n$	$R^2$
1%	0.136	0.333	0.959
2%	0.082	0.427	0.946
3.5%	0.014	0.775	0.902
5%	0.016	0.716	0.910

表 3 万宁地区腐蚀失重的统计量

Table 3 Statistical magnitude of corrosion mass loss in Wanning

Test time	$X_{0\text{wn}}$	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$
0.5 a (144 h)	0.47	0.712	0.685	0.659	0.562
1 a (288 h)	0.69	0.896	0.920	1.128	0.923
2 a (576 h)	1.01	1.129	1.237	1.930	1.516
3 a (864 h)	1.26	1.292	1.471	2.642	2.026
4 a (1152 h)	1.48	1.422	1.663	3.302	2.490



文定义加速比  $K$  为达到相同腐蚀量时户外和室内加速腐蚀实验所用时间之比, 则可得到下式:

$$K = \left( \frac{A}{A_0} \right)^{\frac{1}{n_0}} \cdot T^{\frac{n}{n_0} - 1} \quad (8)$$

其中,  $A_0$  和  $n_0$  分别是户外动力学曲线中的常系数和常指数;  $A$  和  $n$  分别是室内加速腐蚀实验动力学曲线中的常系数和常指数;  $T$  表示室内模拟加速腐蚀

实验时间。

所以  $K$  不是一个常数, 而是随室内加速腐蚀时间延长而变化。

图 6 和 7 分别是 4 种浓度 NaCl 模拟溶液的周浸加速腐蚀实验用以模拟万宁和西沙海洋大气环境时的  $\gamma$  和  $K$  值, 其中  $K$  是取模拟户外服役 4 a 时对应的值。

由于 4 种模拟环境的  $K$  相差并不大, 因此以相关性为确定加速方法的唯一指标。对于万宁海洋大气环境, NaCl 浓度为 2% 的模拟溶液  $\gamma$  最大, 模拟性最佳; 对于西沙海洋大气环境, NaCl 浓度为 5% 的模拟溶液  $\gamma$  最大, 模拟性最佳。以下给出 A1060 纯 Al 采用周浸加速腐蚀实验方法在 2%NaCl (模拟万宁环境) 和 5%NaCl (模拟西沙环境) 溶液中的腐蚀动力学方程:

$$W_{2\%} = 0.082T^{0.427} \quad (9)$$

$$W_{5\%} = 0.016T^{0.716} \quad (10)$$

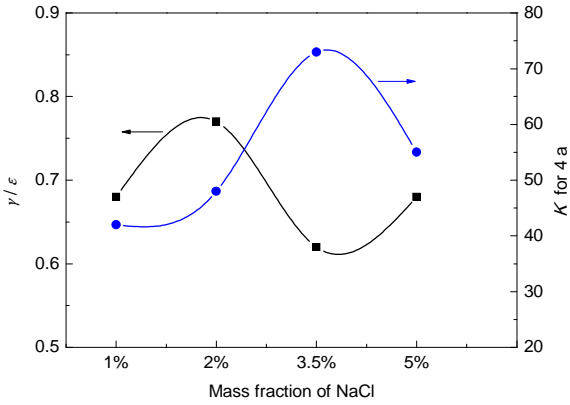


图 6 不同浓度的 NaCl 模拟溶液用以模拟万宁海洋大气环境时的  $\gamma$  和  $K$

Fig.6  $\gamma$  and  $K$  of A1060 for the corrosion in various NaCl solutions used to simulate Wanning marine atmospheric environment

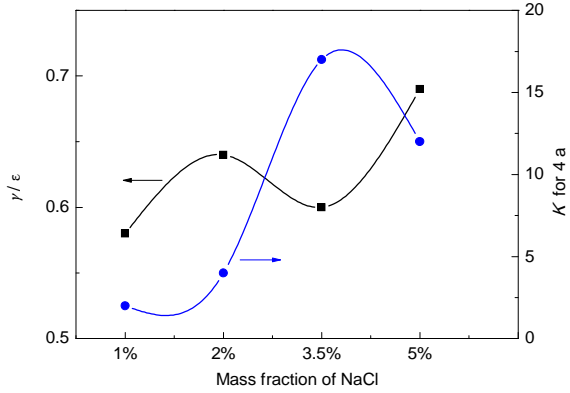


图 7 不同浓度 NaCl 溶液模拟西沙海洋大气环境的  $\gamma$  和  $K$

Fig.7  $\gamma$  and  $K$  of A1060 for the corrosion in various NaCl solutions used to simulate Xisha marine atmospheric environment

表 4 西沙地区腐蚀失重的统计量

Table 4 Statistical magnitude of corrosion mass loss in Xisha

Test time	$X_{\text{oss}}$	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$
0.5 a (72 h)	1.31	0.565	0.509	0.385	0.342
1 a (144 h)	2.0	0.712	0.685	0.659	0.562
2 a (288 h)	3.05	0.896	0.920	1.128	0.923
3 a (432 h)	3.91	1.026	1.094	1.544	1.233
4 a (576 h)	4.66	1.129	1.237	1.930	1.516

表 5 万宁地区腐蚀失重的预处理结果

Table 5 Pretreatment results of corrosion mass loss in Wanning

Test time	$Y_{\text{oxs}}$	$Y_1$	$Y_2$	$Y_3$	$Y_4$
0.5 a (72 h)	1	1	1	1	1
1 a (144 h)	1.526	1.260	1.344	1.711	1.643
2 a (288 h)	2.329	1.587	1.808	2.928	2.698
3 a (432 h)	2.983	1.816	2.149	4.009	3.607
4 a (576 h)	3.555	1.999	2.430	5.011	4.432

表 6 西沙地区腐蚀失重的预处理结果

Table 6 Pretreatment results of corrosion mass loss in Xisha

Test time	$Y_{\text{own}}$	$Y_1$	$Y_2$	$Y_3$	$Y_4$
0.5 a (144 h)	1	1	1	1	1
1 a (288 h)	1.465	1.260	1.344	1.711	1.643
2 a (576 h)	2.144	1.587	1.807	2.928	2.698
3 a (864 h)	2.682	1.816	2.149	4.009	3.607
4 a (1152 h)	3.140	1.999	2.430	5.011	4.432

表 7 室内外大气腐蚀实验的灰关联度  $\gamma$

Table 7 Grey correlations of atmospheric exposure tests and accelerated tests

NaCl concentration	Wanning	Xisha
1%	0.68	0.58
2%	0.77	0.64
3.5%	0.62	0.60
5%	0.68	0.69

表 8 基于预测模型得到的 A1060 在万宁和西沙腐蚀的室内模拟加速时间表

Table 8 Indoor simulated accelerated timetable obtained based on prediction model for corrosion of A1060 in Wanning and Xisha

Outdoor exposure time / a	Indoor simulated accelerated time (WN) / h	Indoor simulated accelerated time (XS) / h
1	147	862
2	359	1554
4	877	2802
6	1480	3954
8	2145	5050

而万宁<sup>[24]</sup>和西沙<sup>[14]</sup>实际大气暴露实验的腐蚀动力学方程如下:

$$W_{wn} = 0.69t^{0.55} \quad (11)$$

$$W_{xs} = 2.0t^{0.61} \quad (12)$$

### 3.5 腐蚀寿命预测模型建立

如上,采用周浸腐蚀实验方法和实际大气暴露所获得的腐蚀动力学曲线见式 (9)~(12)。

当室内模拟加速腐蚀失重与户外大气暴露实验腐蚀失重相同时,有:

$$W_{2\%} = W_{wn}, \text{ 即 } 0.082T^{0.427} = 0.69t^{0.55} \quad (13)$$

$$W_{5\%} = W_{xs}, \text{ 即 } 0.016T^{0.716} = 2.0t^{0.61} \quad (14)$$

整理后得到:

$$T_{wn} = 146.7t^{1.29} \quad (15)$$

$$T_{xs} = 862.3t^{0.85} \quad (16)$$

式 (15) 和 (16) 建立了纯 Al 周浸加速腐蚀实验时间和户外大气暴露腐蚀实验时间的相关性,该相关性的实质也可表征为周浸实验和大气暴露实验两种腐蚀环境的严酷性对比。因此,上述模型的建立虽然是基于纯 Al,但可认为同样适用于腐蚀机理和纯 Al 基本类似的大部分 Al 合金。

表 8 是按照腐蚀寿命预测方法得到的模拟万宁、西沙海洋大气环境的室内周浸实验时间表。A1060 纯 Al 在万宁、西沙的户外腐蚀情况可以采用相应时间的室内模拟加速实验,得到试样的腐蚀形貌、腐蚀产物及腐蚀失重等相关信息。还可以根据周浸实验结果,判定材料大致的失效年限,从而为实际工程应用提供重要依据。

## 4 结论

(1) 腐蚀形貌、腐蚀产物结构的室内外实验结果对比及腐蚀过程动力学规律表明,周浸加速腐蚀实验的结果与自然环境中的暴露结果具有良好相关性,对万宁和西沙海洋大气环境的模拟性较好。

(2) 采用周浸加速腐蚀实验模拟室外大气腐蚀的灰关联分析表明,采用浓度为 2%NaCl 溶液模拟万宁的关联度为 0.77,采用浓度为 5%NaCl 溶液模拟

西沙的关联度为 0.69,符合寿命预测模型的条件。

(3) 基于腐蚀寿命预测方法得到了 A1060 纯 Al 在万宁和西沙两种海洋大气环境下服役的室内模拟加速时间模型分别为:  $T_{wn} = 146.7t^{1.29}$ ,  $T_{xs} = 862.3t^{0.85}$

## 参考文献

- [1] An B G, Zhang X Y, Han E-H, et al. Current status of atmospheric corrosion of aluminium and aluminium alloys [J]. Chin. J. Nonferrous Met., 2001, 11(z2): 11  
(安百刚, 张学元, 韩恩厚. 铝和铝合金的大气腐蚀研究现状 [J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(z2): 11)
- [2] Li T, Li X G, Dong C F, et al. Characterization of atmospheric corrosion of 2A12 aluminum alloy in tropical marine environment [J]. J. Mater. Eng. Perform., 2010, 19(4): 591
- [3] Sun S, Zheng Q, Li D, et al. Exfoliation corrosion of extruded 2024-T4 in the coastal environments in China [J]. Corros. Sci., 2011, 53(8): 2527
- [4] Sun S, Zheng Q, Li D, et al. Long-term atmospheric corrosion behaviour of aluminium alloys 2024 and 7075 in urban, coastal and industrial environments [J]. Corros. Sci., 2009, 51(4): 719
- [5] Luo L. Method of salt spray test [J]. Equip. Environ. Eng., 2011, 8(4): 77  
(罗兰. 盐雾试验方法探讨 [J]. 装备环境工程, 2011, 8(4): 77)
- [6] Xu N X, Zhang C D, Ding C H. A new scheme to accelerate the atmospheric corrosion test [J]. J. Chin. Soc. Corros. Prot., 1990, 10(3): 228  
(徐乃欣, 张承典, 丁翠红. 加速大气腐蚀试验的一个新方案 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 1990, 10(3): 228)
- [7] Li J L M S Z. Development of an artificial climatic complex accelerated corrosion tester and investigation of complex accelerated corrosion test methods [J]. Environ. Technol., 1999, 55(5): 498
- [8] Wang J, Wang Z Y, Ke W. Corrosion behaviour of weathering steel in diluted Qinghai salt lake water in a laboratory accelerated test that involved cyclic wet/dry condition [J]. Mater. Chem. Phys., 2010, 124(2): 952
- [9] Wei J, Fu X X, Dong J H, et al. Corrosion evolution of reinforcing steel in concrete under dry/wet cyclic conditions contaminated with chloride [J]. J. Mater. Sci. Technol., 2012, 28(10): 905
- [10] Lyon S B, Thompson G E. Accelerated atmospheric corrosion testing using a cyclic wet/dry exposure test: aluminum, galvanized steel, and steel [J]. Corrosion, 1987, 43(12): 719

- [11] Wang Z Y, Yu G C, Han W. Correlation between atmospheric exposure corrosion and indoor accelerated corrosion simulation of steel [J]. *Corros. Sci. Prot. Technol.*, 2004, 16(2): 70  
(王振尧, 于国才, 韩薇. 钢的大气暴露腐蚀与室内模拟加速腐蚀的相关性 [J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2004, 16(2): 70)
- [12] Zheng Q F, Sun S Q, Wen J G. Atmospheric corrosion and its influence factors in aluminum and aluminum alloys in China [J]. *Corros. Prot.*, 2009, 30(6): 359  
(郑弃非, 孙霜青, 温军国. 铝及铝合金在我国的大气腐蚀及其影响因素分析 [J]. *腐蚀与防护*, 2009, 30(6): 359)
- [13] Montoya P, Díaz I, Granizo N, et al. An study on accelerated corrosion testing of weathering steel [J]. *Mater. Chem. Phys.*, 2013, 142 (1): 220
- [14] Cui Z Y, Li X G, Xiao K, et al. Atmospheric corrosion behaviour of pure Al 1060 in tropical marine environment [J]. *Corros. Eng. Sci. Technol.*, 2015, 50(6): 438
- [15] Cao C N. Natural Environmental Corrosion of Chinese Materials [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005  
(曹楚南. 中国材料的自然环境腐蚀 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005)
- [16] Cai J P, Liu M, Luo Z H, et al. Study on accelerated tests for aluminum alloy atmospheric corrosion [J]. *J. Chin. Soc. Corros. Prot.*, 2005, 25(5): 262  
(蔡建平, 刘明, 罗振华等. 航空铝合金大气腐蚀加速试验研究 [J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2005, 25(5): 262)
- [17] Lin C, Wang F P, Li X G. Progress of atmospheric corrosion research [J]. *J. Chin. Soc. Corros. Prot.*, 2004, 24(4): 245  
(林翠, 王凤平, 李晓刚. 大气腐蚀研究方法进展 [J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2004, 24(4): 245)
- [18] Wang L, Mou X L, Zhu L. Review of atmospheric corrosivity classification. *Equipment environmental engineering* [J]. 2010, 7(6): 24  
(王玲, 牟献良, 朱蕾等. 大气环境腐蚀性分类分级研究综述 [J]. *装备环境工程*, 2010, 7(6): 24)
- [19] Wang Z Y, Ma T, Han W, et al. Corrosion behavior on aluminum alloy LY 12 in simulated atmospheric corrosion process [J]. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 2007, 17: 326
- [20] Boxley C J. Al203 film dissolution in aqueous chloride solutions [J]. *Electrochem. Solid State Lett.*, 2003, 6(10): 38
- [21] El-Mahdy G A, Kim K B. AC impedance study on the atmospheric corrosion of aluminum under periodic wet-dry conditions [J]. *Electrochim. Acta*, 2004, 49(12): 1937
- [22] Szklarska-Smialowska Z. Pitting corrosion of aluminum [J]. *Corros. Sci.*, 1999, 41(9): 1743
- [23] Boag A, Taylor R J, Muster T H, et al. Stable pit formation on AA2024-T3 in a NaCl environment [J]. *Corros. Sci.*, 2010, 52(1): 90
- [24] Zhu H M, Zheng Q F, Xie S S. Atmospheric corrosion of Al and Al alloy in wanning area [J]. *Rare Met.*, 2002, 26(6): 456  
(朱红嫒, 郑弃非, 谢水生. 万宁地区铝及铝合金不同距海点的大气腐蚀研究 [J]. *稀有金属*, 2002, 26(6): 456)
- [25] Grilli R, Baker M A, Castle J E, et al. Localized corrosion of a 2219 aluminium alloy exposed to a 3.5% NaCl solution [J]. *Corros. Sci.*, 2010, 52(9): 2855
- [26] Zhou H R, Li X G, Dong C F. Review of atmospheric corrosion behavior and mechanism of aluminum alloys and its anodic film [J]. *Equip. Environ. Eng.*, 2006, 3(1): 1  
(周和荣, 李晓刚, 董超芳. 铝合金及其氧化膜大气腐蚀行为与机理研究进展 [J]. *装备环境工程*, 2006, 3(1): 1)
- [27] Pyun S I, Moon S M, Ahn S H, et al. Effects of  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  ions on anodic dissolution of pure aluminum in alkaline solution [J]. *Corros. Sci.*, 1999, 41: 653
- [28] Mou X L, Tian Y E, Wang X H. Correlation between accelerated test and atmospheric corrosion test for carbon steel and low alloy steel [J]. *Environ. Technol.*, 2001, (4): 14  
(牟献良, 田月娥, 汪学华. 碳钢和低合金钢模拟加速试验与大气腐蚀试验的相关性 [J]. *环境技术*, 2001, (4): 14)
- [29] Tian Y W, Cheng X Q, Li X G. A study of simulated indoor accelerated testing method for marine atmospheric corrosion [J]. *Corros. Prot.*, 2014, 35(8): 781  
(田玉琬, 程学群, 李晓刚. 海洋大气腐蚀的室内模拟加速试验方法研究 [J]. *腐蚀与防护*, 2014, 35(8): 781)